

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 7 月 31 日 (31.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/063274 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 4/58, 4/02 特願2002-319227 2002 年 11 月 1 日 (01.11.2002) JP

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00631 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋炭素株式会社 (TOYO TANSO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒555-0011 大阪府 大阪市西淀川区 竹島 5 丁目 7 番 1 2 号 Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2003 年 1 月 24 日 (24.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および

(26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 太田 直人 (OHTA, Naoto) [JP/JP]; 〒769-1612 香川県 三豊郡大野原町 中姫2181-2 東洋炭素株式会社内 Kagawa (JP). 長岡 勝秀 (NAGAOKA, Katsuhide) [JP/JP]; 〒769-1612 香川県 三豊郡大野原町 中姫2181-2 東洋炭素株

(30) 優先権データ: 特願2002-17270 2002 年 1 月 25 日 (25.01.2002) JP

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極材

(57) Abstract: A negative electrode material for lithium ion secondary battery whose main raw material is a powdery graphite covered with a thermoplastic resin of 20 wt% or less carbonization yield so that the amount of a product of carbonization of the thermoplastic resin is 10 pts.wt. or less per 100 pts.wt. of graphite powder, characterized in that the powdery graphite covered with the thermoplastic resin exhibits a cumulative volume of 0.012 to 40  $\mu$ m diameter pores, as measured by the mercury penetration method, having been increased 5% or more over that before the thermoplastic resin covering; has a volume of mesopores defined by IUPAC and measured according to the BJH method from the desorption isotherm defined by IUPAC, of 0.01 cc/g or less, which volume is 60% or less of that before the thermoplastic resin covering; and an average particle diameter, as measured by a laser scattering particle size distribution meter, of 10 to 50  $\mu$ m exhibiting a ratio of standard deviation to the average particle diameter ( $\sigma/D$ ) of 0.02 or below.

(57) 要約:

炭素化収率が 20 wt% 以下の熱可塑性樹脂の炭素化物が黒鉛粉末 100 重量部に対し 10 重量部以下になるように被覆された黒鉛粉末を主原料とするリチウムイオン二次電池用負極材であって、前記熱可塑性樹脂により被覆された黒鉛粉末が、水銀圧入法による気孔径 0.012  $\mu$ m ~ 40  $\mu$ m の累積気孔量が前記熱可塑性樹脂被覆前に比べて 5% 以上増加し、IUPAC 定義の脱着等温線から見た BJH 法による同定義のメソ孔の量が 0.01 cc/g 以下且つこの量が前記熱可塑性樹脂被覆前の量の 60% 以下であるとともに、レーザー散乱式粒度分布測定器で測定した平均粒子径が 10 ~ 50  $\mu$ m で該平均粒子径に対する標準偏差の比 ( $\sigma/D$ ) が 0.02 以下であることを特徴とする。

WO 03/063274 A1



式会社内 Kagawa (JP). 星 和人 (HOSHI,Kazuhito) [JP/JP]; 〒769-1612 香川県 三豊郡大野原町 中姫 2181-2 東洋炭素株式会社内 Kagawa (JP). 野崎 秀彦 (NOZAKI,Hidehiko) [JP/JP]; 〒769-1612 香川県 三豊郡大野原町 中姫2181-2 東洋炭素株式会社内 Kagawa (JP). 東城 哲朗 (TOJO,Tetsuro) [JP/JP]; 〒769-1612 香川県 三豊郡大野原町 中姫2181-2 東洋炭素株式会社内 Kagawa (JP). 曾我部 敏明 (SOGABE,Toshiaki) [JP/JP]; 〒769-1612 香川県 三豊郡大野原町 中姫 2181-2 東洋炭素株式会社内 Kagawa (JP).

(74) 代理人: 梶 良之, 外(KAJI,Yoshiyuki et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,

NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## リチウムイオン二次電池用負極材

## 技術分野

- 5      本発明はリチウムイオン二次電池に用いる負極に関する。特に可逆容量を低下させることなく高効率を達成させることが可能であり、また、充電初期に電解液の分解が顕著でその使用が制限されていたプロピレンカーボネート系の電解液でも使用可能なリチウムイオン二次電池用負極材に関する。

10

## 背景技術

- 電子機器の小型軽量化に伴い、これを駆動させる電池の高エネルギー密度化の要求が強まっている。中でも高電圧、高エネルギー密度で繰返し充電可能なリチウムイオン二次電池の開発が盛んとなっている
- 15      。リチウムイオン二次電池はリチウムイオンを吸蔵放出可能な正極と負極、及び非水電解質を含有する電解液とからなる。負極材には樹脂炭のような低結晶性の炭素材料からメソフェーズ小球体やコークスを黒鉛化した人造黒鉛、さらには天然黒鉛のような黒鉛化度の高い材料が用いられている。さらに、高エネルギー密度に対する要求を満足する
- 20      黒鉛化度の高いものが望まれている。ところが、天然黒鉛を含め黒鉛化が進行した材料では放電容量は理論値に近いことが分かっている。ところが、充電初期における電解液の負極上での分解に伴う不可逆容量は、一般的に数十mAh/g以上と大きい。そのため、このリチウムイオン二次電池の高性能化を図る上で大きな障害となっていた。
- 25      特にプロピレンカーボネートを電解液に用いる場合には、負極上で電解液の著しい分解が生じる。これによって、プロピレンカーボネート

の電解液としての使用が大きく制限されていた。

こうした、電解液の分解による不可逆容量の低減を目的とし、特開平4-370662号公報及び特開平5-335016号公報には、負極材として、黒鉛粒子の表面を有機物の炭素化物で被覆した材料が

5 開示されている。また、石油ピッチやコールタールピッチの炭素化物の炭素質粉末への被覆方法が、特開平10-59703号公報に開示されている。また、黒鉛粒子の表面を化学蒸着処理法により炭素層として被覆した材料が、特開平11-204109号公報に開示されている。この他、黒鉛粒子の表面酸化による方法や、 $\text{NF}_3$ プラズマ処理

10 による効率の改善法が、福塚ら（「 $\text{NF}_3$ プラズマによる炭素薄膜の表面修飾とその電気化学特性」、第41回電池討論会講演要旨集、電気化学会電池技術委員会、2000年11月、2E12、p. 592-593）によって開示されている。特に、特開平11-204109号公報にはプロピレンカーボネートを電解液に用いた場合の不可逆容量

15 低減の効果が示されている。

しかしながら、例えば、特開平4-370662号公報、特開平5-335016号公報及び特開平10-59703号公報に記載されている負極材は、黒鉛粉末に対する炭素化物の被覆量が実質的に10 wt %以上と多く、X線広角回折測定においても負極材の多層構造に

20 対応する二つの回折線が明瞭に現れることが記されている。このような場合には特開平9-213328号公報に記載されているように放電容量の低下を招き、黒鉛本来の容量を発現することができない場合が多い。この特開平9-213328号公報には黒鉛粒子100重量部に12重量部以下の炭素化物が被覆されることを特徴とする負極材

25 及びその製造法が開示されている。ところが、粉碎などの粉体加工工程を含むためにその処理は煩雑である。特開平11-204109号

公報に開示されている負極材は黒鉛粉末表面を均質に覆っているため実質的には比表面積が  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  以下と小さい。一般に比表面積の小さい負極は急速充放電特性が悪く、またバインダ樹脂との混和性の問題から電極作製時の銅箔への塗布性も悪くなる傾向にあるという問題を有している。また、Masaki Yoshio, et al (「Effect of Carbon Coating on Electrochemical Performance of Treated Natural Graphite as Lithium-Ion Battery Anode Material」, Journal of Electrochemical Society, Vol.147, pp1245-1250, April 2000) によれば同様の被覆が検討されているが、被覆量の増大とともに放電容量が低下することがデータとして示されている。この場合も特開平4-370662号公報、特開平5-335016号公報と同様の問題を内在していると考えられる。表面酸化の手法は放電容量の増大の目的もあり広く検討されているがその効果が安定して発揮されないという問題を抱えており、また  $\text{NF}_3$  プラズマ処理による効率の改善法は基礎検討の段階である。

本発明は、可逆容量を低下させることなく高効率を達成させることが可能であり、また、不可逆容量を低減させ、充電初期に電解液の分解が顕著でその使用が制限されていたプロピレンカーボネート系の電解液でも使用可能なリチウムイオン二次電池用負極材を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明者らは上記課題を解決すべく黒鉛粉末へ炭素化物を被覆した各種材料の特性を検討した。その結果、リチウムイオン二次電池用負極材としての上記問題点に関する改善効果が、単に核となる黒鉛粉末に炭素化物が被覆されていれば発現するというものではなく、黒鉛粉

未及び皮膜の特性と被覆状態に大きく依存していることを見出した。

即ち、本発明は、熱可塑性樹脂の炭素化物が黒鉛粉末に被覆された被覆黒鉛粉末を原料とするリチウムイオン二次電池用負極材であって、

前記被覆黒鉛粉末が、脱着等温線から見たB J H法によるI U P A C

- 5 定義のメソ孔の量が $0.01 \text{ cc/g}$ 以下であり、且つ、レーザー散乱式粒度分布測定器で測定した平均粒子径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ で、前記平均粒子径に対する標準偏差の比 $(\sigma/D)$ が $0.02$ 以下であるという特性を満たすものであることを特徴とする。

- 10 熱可塑性樹脂の炭素化物の被覆により、メソ孔の量が $0.01 \text{ cc/g}$ 以下になっているため、電解液の分解に伴う不可逆容量を低減させることができる。メソ孔の量が $0.01 \text{ cc/g}$ より大きいと、不可逆容量は改善されない。

- また、平均粒子径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であるため、熱可塑性樹脂の炭素化物を十分に被覆することができ、負極材とセパレータとの密着性が向上し、電池の安全性を確保できる。ここで、平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ より小さい場合には比表面積が大きくなり炭素化物の被覆が不十分になるとともに電池の安全性を低下させる要因となる。逆に平均粒子径が $50 \mu\text{m}$ より大きい場合には負極の平面性が低下し、セパレータとの密着性が低下する。また、この平均粒子径に対する標準偏差の比 $(\sigma/D)$ が $0.02$ 以下であるため、熱可塑性樹脂の炭素化物被覆の効果が十分に発揮され、不可逆容量を大幅に低減させることができる。 $\sigma/D$ が $0.02$ より大きい場合は効果が十分に発揮されず、不可逆容量はあまり改善されない。

- 25 また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記被覆黒鉛粉末が、波長 $532 \text{ nm}$ のラマンスペクトル分析における $1580 \text{ cm}^{-1}$ に対する $1360 \text{ cm}^{-1}$ のピーク強度比 $R = I_{1360}/I_{1580}$ が

0.4以下であるものが好ましい。

波長532nmのラマンスペクトル分析における $1580\text{ cm}^{-1}$ に対する $1360\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度比 $R = I_{1360} / I_{1580}$ が、0.4以下、好ましくは0.37以下、更に好ましくは0.35以下である

5 ため不可逆容量の低減が図れる。

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記被覆黒鉛粉末が、 $400^\circ\text{C}$ 、空気流量 $3\text{ l/min}$ の雰囲気中で1時間酸化させた場合の酸化消耗率が $2\text{ wt}\%$ 以上であるものが好ましい。

酸化消耗率が $2\text{ wt}\%$ 以上の膜質の皮膜とすることで、不可逆容量  
10 を大きく低減させることができ、プロピレンカーボネートに対する耐性を向上させることができる。

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記被覆黒鉛粉末が、窒素原子を吸着質としたBET比表面積が $0.5 \sim 4\text{ m}^2/\text{g}$ であるものが好ましい。

15 一般に、比表面積が小さいと、高速充放電特性が損なわれるとともに、電極作製時の銅箔への塗布性に問題が生じる。一方、比表面積が大きいと、電解液との反応面積が大きくなり、本来の目的を達成できないとともに安全性も損なわれる。したがって、好ましい比表面積の範囲としては $0.5 \sim 4\text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $0.5 \sim 3\text{ m}^2/\text{g}$ である。  
20

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記被覆黒鉛粉末が、元素分析における $\text{H}/\text{C}$ 値が0.01以下であるものが好ましい。

$\text{H}/\text{C}$ 値が0.01以下であるため、不可逆容量の低減が図れる。

25 ここで、Hは水素原子を示し、Cは炭素原子を示し、 $\text{H}/\text{C}$ 値は、表層と核を包含する多相構造に含まれる全体の炭素質物に $\text{H}/\text{C}$ 原子比

の平均値として与えられる。

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、被覆黒鉛粉末が、平均粒子径の異なる二種類の被覆黒鉛粉末の混合物であることが好ましい。そして、混合物が、平均粒子径  $15 \sim 25 \mu\text{m}$  の黒鉛粉末  
5 と平均粒子径  $8 \sim 15 \mu\text{m}$  の黒鉛粉末の混合粉末であり、その配合割合が、平均粒子径  $15 \sim 25 \mu\text{m}$  / 平均粒子径  $8 \sim 15 \mu\text{m}$  で  $50 \sim 90 \text{wt}\%$  /  $50 \sim 10 \text{wt}\%$  であることが好ましい。

平均粒子径が  $10 \sim 50 \mu\text{m}$  で、この平均粒子径に対する標準偏差の比 ( $\sigma/D$ ) が  $0.02$  以下の範囲で二種類の平均粒子径の異なる  
10 黒鉛粉末の混合物を用いることが好ましい。平均粒子径としては小さいものが、 $8 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $10 \mu\text{m} \sim 13 \mu\text{m}$  であり、大きいものが、 $15 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $18 \mu\text{m} \sim 22 \mu\text{m}$  である。このような混合黒鉛粉末に熱可塑性樹脂の炭素化物を被覆した負極材とすることにより、負極としての充填量を多くす  
15 ることができるとともに、電池の用途に応じて電気化学的特性を損なわずに比表面積をコントロールすることが可能である。

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記黒鉛粉末の学振法を用いた平均面間隔  $d_{002}$  値が  $0.3380 \text{nm}$  以下、 $L(112)$  が  $5 \text{nm}$  以上であることが好ましい。

20 放電容量を高めるために平均面間隔  $d_{002}$  値は  $0.3380 \text{nm}$  以下であることが、 $L(112)$  は  $5 \text{nm}$  以上であることが好ましい。好ましい範囲としては、 $d_{002}$  値が  $0.3370 \text{nm}$  以下、 $L(112)$  は  $10 \text{nm}$  以上が好ましく、より好ましくは、 $d_{002}$  値が  $0.3360 \text{nm}$  以下、 $L(112)$  は  $15 \text{nm}$  以上である。

25 また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記黒鉛粉末の水銀圧入法による気孔径  $0.012 \sim 40 \mu\text{m}$  の累積気孔量に比較



して、前記被覆黒鉛粉末の累積気孔量の増加量が5%以上であるものが好ましい。加えて、前記被覆黒鉛粉末の前記メソ孔の量が、前記黒鉛粉末のメソ孔の量の60%以下であるものが好ましい。

熱可塑性樹脂の炭素化物の被覆により被覆黒鉛粉末表面は、メソ孔より大きい孔あるいは粒子間空隙の量が多くなる一方メソ孔量が減少するようになる。メソ孔より大きい孔の量が増加することで電解液の粒子内への浸透がより容易になる。一方、メソ孔量が減少するために電解液の分解に伴う不可逆容量の低減が可能である。すなわち、本発明における被覆とは粒子表面ではなく細孔内部の被覆であるといえる。

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記被覆黒鉛粉末が、炭素化収率20wt%以下の熱可塑性樹脂の炭素化物が黒鉛粉末100重量部に対して10重量部以下の割合で被覆されたものであることが好ましい。

このような被覆により、被覆黒鉛粉末の表面のX線回折における回折線の変化を実質上ないものとする。

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンのいずれか若しくはこれらの混合物であるものが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係るリチウムイオン二次電池用負極材の各種測定データの一覧表を示す表である。

#### 25 発明を実施するための最良の形態

本発明で使用される黒鉛粉末はX線回折装置を用いた学振法による

平均面間隔  $d_{002}$  値が  $0.3380\text{ nm}$  以下、 $L(112)$  が  $5\text{ nm}$  以上のものである。放電容量を高めるために平均面間隔  $d_{002}$  値は  $0.3380\text{ nm}$  以下であることが、 $L(112)$  は  $5\text{ nm}$  以上であることが望まれる。好ましい範囲としては  $d_{002}$  値が  $0.3370\text{ nm}$  以下、  
5  $L(112)$  は  $10\text{ nm}$  以上が好ましく、 $d_{002}$  値が  $0.3360\text{ nm}$  以下、 $L(112)$  は  $15\text{ nm}$  以上がより好ましい。粒子形状は特に問われないが銅板への塗工性、リチウムイオン拡散性の観点から球形状が好ましい。天然黒鉛などは鱗片状の場合が多いが、この場合には粒子複合化装置、例えば、奈良機械製作所（株）製のハイブリダイゼーションシステムやホソカワミクロン（株）製のメカノフージョンシステムなどを用いて球形にすることができる。

この黒鉛粉末に炭素化収率が  $20\text{ wt}\%$  以下の熱可塑性樹脂の炭素化合物が黒鉛粉末  $100$  重量部に対し  $10$  重量部以下になるように被覆する。被覆する熱可塑性樹脂は炭素化収率が  $20\text{ wt}\%$  以下のもので  
15 あれば特に制限はないが、例えば、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレン（PE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリビニルピロリドン（PVP）が挙げられ、特に好ましくはポリ塩化ビニル（PVC）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルピロリドン  
20 （PVP）などを単独若しくは混合して使用することができる。こうした被覆によりX線回折における回折線は実質上変化しない。学振法による平均面間隔  $d_{002}$  値の増加量が  $0.0005\text{ nm}$  以下であれば、核である黒鉛粒子の有する容量を有効に活用することができる。

黒鉛粉末と熱可塑性樹脂との混合は、乾式にてV型混合機など公知  
25 の混合装置を用いればよい。均一な混合が好ましいが、せん断力などにより黒鉛粒子が破壊されない範囲であればボールミルやハンマーミ

ルなどの装置を利用することも可能である。

混合物の焼成は、通常、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行う。焼成の温度は炭素化が完了する温度であればよいが、通常700℃以上、好ましくは750℃以上であり、好ましくは1100℃  
5 以下、より好ましくは1000℃以下、特に好ましくは950℃以下である。温度が低すぎると炭素化が不十分で電極活物質としての性能が十分に得られず、また、温度が高すぎると結晶性が高く電解液を分解しやすくなり不可逆容量の低下という本来の目的から好ましくない。  
10 昇温速度は特に問われないが、10～500℃/h、好ましくは20～100℃/hである。

以上のようにして、熱可塑性樹脂の炭化物で被覆された被覆黒鉛粉末は、水銀圧入法による気孔径0.012μm～40μmの累積気孔量が被覆前に比べて5%以上増加する。そして、窒素原子を吸着質とした細孔分布解析においてt-プロット法によるIUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 定義のミクロ孔が実質的に零であり、同時に脱着等温線から見たBJH法による同定義のメソ孔の量が0.01cc/g以下、且つ、この値が被覆前の量の60%以下となる。ここで、ミクロ孔及びメソ孔は、塊状黒鉛粒子群中に存在する細  
15 孔のことであり、一般的な分類であるIUPACによれば、細孔の径が50nmを越えるものをマクロ孔、細孔の径が2nm～50nmの範囲のものをメソ孔、細孔の径が2nmよりも小さいものをミクロ孔として区別している。また、BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法とは、ポア形状を円柱状と仮定して、ポア表面  
20 積の積算値がBET比表面積に最も近い値となるように解析を行う手法であり、以下の(1)式に従うものである。

$$v_{12} = \frac{(r_K + \Delta t)^2}{r^2} V_{12} + C_X \Delta t \sum_{r_1}^{r_2} S(r) \Delta r \quad (1) \text{ 式}$$

- ここで、 $v_{12}$ は相対圧を  $x_1$  から  $x_2$  に変化させたとき（但し、 $x_1 < x_2$ ）の吸着量の増加分、 $r_K$ は求める孔半径の平均値、 $\Delta t$ は多分子吸着層の厚みの変化量、 $r$ はポア半径の平均値、 $V_{12}$ はポア半径  $r_1$  から  $r_2$  の間の孔体積、 $C_X$ は変数（但し、0.75、0.80、0.85、0.90から選択）、 $S$ はポア表面積である。

- 得られた熱可塑性樹脂の炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末は焼成後粉砕工程を経ることなく、簡単な篩がけによる粒度調整の後、バインダとともにこのバインダを溶解しうる溶剤を用いて分散塗料化が可能である。バインダとしては、電解液等に対して安定である必要があり、耐候性、耐薬品性、耐熱性、難燃性等の観点から各種の材料が使用される。具体的には、シリケート、ガラスのような無機化合物や、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1, 1-ジメチルエチレンなどのアルカン系ポリマー、ポリブタジエン、ポリイソブレンなどの不飽和系ポリマー、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドンなどのポリマー鎖中に環構造を有するポリマーが挙げられる。バインダの他の具体例としては、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドなどのアクリル誘導体系ポリマー、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマー、ポリアニリ

ンなどの導電性ポリマーなどが使用できる。

また上記のポリマーなどの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。これらの樹脂の重量平均分子量は、通常10,000  
5 0～3,000,000、好ましくは100,000～1,000,000程度である。低すぎると塗膜の強度が低下する傾向にある。一方高すぎると粘度が高くなり電極の形成が困難になることがある。好ましいバインダとしては、フッ素系樹脂、CN基含有ポリマーが挙げられ、より好ましくはポリフッ化ビニリデンである。

- 10 バインダの使用量は、熱可塑性樹脂の炭素化物が被覆された被覆黒鉛粉末100重量部に対して、通常0.1重量部以上、好ましくは1重量部以上であり、また通常30重量部以下、好ましくは20重量部以下である。バインダの量が少なすぎると電極の強度が低下する傾向にあり、バインダの量が多すぎるとイオン伝導度が低下する傾向にある。
- 15 本発明における溶剤としては、用いるバインダを溶解しうるものを適宜選択すればよく、例えば、N-メチルピロリドンや、ジメチルホルムアミドを挙げることができ、好ましくはN-メチルピロリドンである。塗料中の溶剤濃度は、少なくとも10wt%であり、通常20wt%以上、好ましくは30wt%以上、さらに好ましくは35wt%  
20 t%以上である。また、上限としては、通常90wt%以下、好ましくは80wt%以下である。溶剤濃度が10wt%以下であると塗布が困難になることがあり、90wt%以上であると塗布膜厚を上げることが困難になると共に塗料の安定性が悪化することがある。

- 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の  
25 実施例になんら限定されるものではない。

(実施例1)

- 学振法による平均面間隔  $d_{002}$  が  $0.3354 \text{ nm}$ 、結晶子の三次元的大きさを示す  $L(112)$  が  $27 \text{ nm}$ 、平均粒子径  $20 \mu\text{m}$  である天然黒鉛粉 100 重量部にポリビニルアルコール粉末 50 重量部を混合機を用いて室温にて 10 分間、乾式混合した。この混合した黒鉛粉末を黒鉛製のルツボに移し蓋をして窒素気流中で  $900^\circ\text{C}$  まで  $300^\circ\text{C}/\text{h}$  で昇温し、 $900^\circ\text{C}$  で 1 時間保持した後冷却した。次いで、 $63 \mu\text{m}$  の篩目の篩を通して、平均粒子径  $24 \mu\text{m}$  に対する標準偏差の比 ( $\sigma/D$ ) が  $0.012$ 、メソ孔量が  $0.0051 \text{ cc/g}$  である表面を炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。この被覆黒鉛粉末をポリフッ化ビニリデン樹脂からなるバインダの量が  $10 \text{ wt}\%$  となるよう  $N$ -メチルピロリドンを用いてスラリーを調整した。このスラリーを銅箔に塗布後、十分に溶剤を揮発させ、ロールプレスを用いて大凡の密度が  $1.0 \text{ g/cm}^3$  になるように圧延して負極を得た。この負極を用いて、三極セルを作製した。対極、参照極にはリチウム金属を用い、電解液には  $1 \text{ M-LiClO}_4$  を含むエチレンカーボネート (EC) / ジメチルカーボネート (DMC) ( $=1/1 \text{ vol}\%$ ) を用いた。得られた三極セルを  $25^\circ\text{C}$  で、 $1.56 \text{ mA cm}^{-2}$  の電流密度で  $4 \text{ mV}$  まで定電流充電し、その後定電圧で電流値が  $0.02 \text{ mA cm}^{-2}$  になるまで充電し、その後  $1.56 \text{ mA cm}^{-2}$  の電流密度で  $1.5 \text{ V}$  まで放電させた。

(実施例 2)

- ポリビニルアルコール粉末の配合量を 25 重量部とする以外は実施例 1 と同様の処方で平均粒子径  $24 \mu\text{m}$  に対する標準偏差の比 ( $\sigma/D$ ) が  $0.015$ 、メソ孔量が  $0.0083 \text{ cc/g}$  である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。これを用いて、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

## (実施例 3)

ポリビニルアルコール粉末の配合量を 75 重量部とする以外は実施例 1 と同様の処方で平均粒子径  $24\ \mu\text{m}$  に対する標準偏差の比 ( $\sigma/D$ ) が 0.0085、メソ孔量が  $0.0060\ \text{cc/g}$  である炭素化物  
5 で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。これを用いて、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

## (実施例 4)

実施例 3 と同様に作製した被覆黒鉛粉末を使用し、電解液に 1 M-  
LiClO<sub>4</sub>を含む EC/プロピレンカーボネート (PC) (=3/1  
10 vol %) を使用した以外は実施例 1 と同様の方法で電気化学測定を行った。

## (実施例 5)

学振法による平均面間隔  $d_{002}$  が  $0.3354\ \text{nm}$ 、結晶子の三次元的大きさを示す  $L(112)$  が  $27\ \text{nm}$ 、平均粒子径  $12\ \mu\text{m}$  の天然  
15 黒鉛粉 50 重量部に対し、学振法による平均面間隔  $d_{002}$  が  $0.3354\ \text{nm}$ 、結晶子の三次元的大きさを示す  $L(112)$  が  $27\ \text{nm}$ 、平均粒子径  $24\ \mu\text{m}$  の天然黒鉛粉を 50 重量部混合した混合粉末を使用した以外は実施例 1 と同様の処方で平均粒子径  $19\ \mu\text{m}$  に対する標準偏差の比 ( $\sigma/D$ ) が 0.011、メソ孔量が  $0.0083\ \text{cc/g}$  で  
20 ある炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。これを用いて、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

## (実施例 6)

学振法による平均面間隔  $d_{002}$  が  $0.3355\ \text{nm}$ 、結晶子の三次元的大きさを示す  $L(112)$  が  $27\ \text{nm}$ 、平均粒子径  $19\ \mu\text{m}$  で天然  
25 黒鉛粉 100 重量部に実施例 1 と同じ処理を施し、平均粒子径  $23\ \mu\text{m}$  に対する標準偏差の比 ( $\sigma/D$ ) が 0.008、メソ孔量が 0.0

0.55 cc/g である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。これを用いて、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

(実施例 7)

- 5 実施例 1 に示す三極セルにおいて、電解液を 1M-LiPF<sub>6</sub> を含む EC/ジエチルカーボネート (DEC) (=3/7 v o l %) とし、実施例 1 と同じ条件で充電を行い、3.12 mA cm<sup>-2</sup> の電流密度で放電を行った。雰囲気温度が 25℃ の時は、363.6 mAh/g の放電容量を得た。また、雰囲気温度が -5℃ の時は、311.2 mAh/g であり、25℃ に対する容量維持率は 85.6% であった。

10 (比較例 1)

- ポリビニルアルコール粉末の配合量を 10 重量部とする以外は実施例 1 と同様の処方で平均粒子径 24 μm に対する標準偏差の比 ( $\sigma/D$ ) が 0.018、メソ孔量が 0.0135 cc/g である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。これを用いて、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

(比較例 2)

- ポリビニルアルコール粉末の配合量を 200 重量部とする以外は実施例 1 と同様の処方で平均粒子径 24 μm に対する標準偏差の比 ( $\sigma/D$ ) が 0.007、メソ孔量が 0.0055 cc/g、R 値が 0.5
- 20 1 である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。これを用いて、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

(比較例 3)

- 乾式混合後の熱処理を実施例 1 よりも低い 600℃ で行った以外は実施例 1 と同様の処方で平均粒子径 24 μm に対する標準偏差の比
- 25 ( $\sigma/D$ ) が 0.012、メソ孔量が 0.0050 cc/g、R 値が 0.47、H/C が 0.02 である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を



得た。これを用いて、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

(比較例 4)

乾式混合後の熱処理を実施例 1 よりも高い  $1300^{\circ}\text{C}$  で行った以外は実施例 1 と同様の処方で平均粒子径  $24\ \mu\text{m}$  に対する標準偏差の比  
5  $(\sigma/D)$  が  $0.012$ 、メソ孔量が  $0.0063\ \text{cc/g}$  で、 $400^{\circ}\text{C}$ 、空気流量  $31/\text{min}$  の雰囲気中で 1 時間酸化させた場合の酸化消耗率が  $0.13\ \text{wt}\%$  である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。これを用いて、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

(比較例 5)

- 10 比較例 4 と同様に作製した被覆黒鉛粉末を使用し、電解液に  $1\ \text{M-LiClO}_4$  を含む EC/プロピレンカーボネート (PC) ( $=3/1\ \text{vol}\%$ ) を使用した以外は実施例 1 と同様の方法で電気化学測定を行った。

(比較例 6)

- 15 学振法による平均面間隔  $d_{002}$  が  $0.3356\ \text{nm}$ 、結晶子の三次元的大きさを示す  $L(112)$  が  $19\ \text{nm}$ 、平均粒子径  $6.1\ \mu\text{m}$  である天然黒鉛粉を使用した以外、実施例 1 と同様の処方により、平均粒子径  $8.2\ \mu\text{m}$  に対する標準偏差の比  $(\sigma/D)$  が  $0.032$ 、メソ孔量が  $0.0202\ \text{cc/g}$  である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末  
20 を得た。これを用いて、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

(比較例 7)

- 実施例 1 に使用した天然黒鉛粉に、炭素化物を被覆することなく使用し、この黒鉛粉末をポリフッ化ビニリデン樹脂からなるバインダの量が  $10\ \text{wt}\%$  となるよう N-メチルピロリドンを用いてスラリーを調整した。このスラリーを銅箔に塗布後、十分に溶剤を揮発させ、  
25 ロールプレスを用いて大凡の密度が  $1.0\ \text{g/cm}^3$  になるように圧

延して負極を得た。この負極を用いて、三極セルを作製した。対極、参照極にはリチウム金属を用い、電解液に  $1\text{M-LiClO}_4$  を含む EC/プロピレンカーボネート (PC) ( $=3/1\text{ vol\%}$ ) を使用した。得られた三極セルを  $1.56\text{ mA cm}^{-2}$  の電流密度で  $4\text{ mV}$  まで定電流充電し、その後定電圧で電流値が  $0.02\text{ mA cm}^{-2}$  になるまで充電し、その後  $1.56\text{ mA cm}^{-2}$  の電流密度で  $1.5\text{ V}$  まで放電させた。

(比較例 8)

比較例 7 に示す三極セルにおいて、電解液を  $1\text{M-LiPF}_6$  を含む EC/ジエチルカーボネート (DEC) ( $=3/7\text{ vol\%}$ ) とし、実施例 1 と同じ条件で充電を行い、 $3.12\text{ mA cm}^{-2}$  の電流密度で放電を行った。雰囲気温度が  $25^\circ\text{C}$  の時は、 $365.2\text{ mAh/g}$  の放電容量を得た。また、雰囲気温度が  $-5^\circ\text{C}$  の時は、 $246.2\text{ mAh/g}$  であり、 $25^\circ\text{C}$  に対する容量維持率は  $67.4\%$  であった。

15 各種測定データの一覧表を第 1 図に示す。

第 1 図に示すように、IUPAC 定義のメソ孔量が  $0.01\text{ cc/g}$  以下、平均粒子径に対する標準偏差  $0.02$  以下、R 値が  $0.4$  以下とすることで、初期効率が向上するとともに、不可逆容量が低下することがわかる。また、酸化消耗率を  $2\text{ wt\%}$  以上とすることによって、プロピレンカーボネート系の電解液に対しての耐性を持たせることが可能となり、プロピレンカーボネート系の電解液での使用が可能となる。

また、実施例 7 及び比較例 8 に示されるように、本発明にかかるリチウムイオン二次電池用負極材は、 $-5^\circ\text{C}$  における、 $25^\circ\text{C}$  に対する容量維持率が、従来のものに比較して高い。即ち、 $-5^\circ\text{C}$  における  $25^\circ\text{C}$  に対する容量維持率は  $70\%$  以上が好ましく、さらに好ましくは

80%以上である。このため、低温域であっても、急激な特性劣化を抑制することが可能となる。

#### 産業上の利用可能性

- 5 本発明に係るリチウムイオン二次電池用負極材は以上のように構成されており、可逆容量を低下させることなく高効率を達成させることが可能であり、また、不可逆容量を低減させ、充電初期に電解液の分解が顕著でその使用が制限されていたプロピレンカーボネート系の電解液でも使用可能となる。

10

## 請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性樹脂の炭素化物が黒鉛粉末に被覆された被覆黒鉛粉末を原料とするリチウムイオン二次電池用負極材であって、前記被覆黒鉛粉末が以下の(1)、(2)の特性を満たすものであることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材。
- (1) 脱着等温線から見たB J H法によるI U P A C定義のメソ孔の量が $0.01 \text{ cc/g}$ 以下であること。
- (2) レーザー散乱式粒度分布測定器で測定した平均粒子径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ で、前記平均粒子径に対する標準偏差の比( $\sigma/D$ )が $0.02$ 以下であること。
2. 前記被覆黒鉛粉末が、波長 $532 \text{ nm}$ のラマンスペクトル分析における $1580 \text{ cm}^{-1}$ に対する $1360 \text{ cm}^{-1}$ のピーク強度比 $R = I_{1360}/I_{1580}$ が $0.4$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
3. 前記被覆黒鉛粉末が、 $400^\circ\text{C}$ 、空気流量 $3 \text{ l/min}$ の雰囲気中で1時間酸化させた場合の酸化消耗率が $2 \text{ wt}\%$ 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
4. 前記被覆黒鉛粉末が、窒素原子を吸着質としたB E T比表面積が $0.5 \sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
5. 前記被覆黒鉛粉末が、元素分析におけるH/C値が $0.01$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
6. 前記被覆黒鉛粉末が、平均粒子径の異なる二種類の被覆黒鉛粉末の混合物であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のリチウ

ムイオン二次電池用負極材。

7. 前記混合物が、平均粒子径  $15 \sim 25 \mu\text{m}$  の黒鉛粉末と平均粒子径  $8 \sim 15 \mu\text{m}$  の黒鉛粉末の混合粉末であり、その配合割合が、平均粒子径  $15 \sim 25 \mu\text{m}$  / 平均粒子径  $8 \sim 15 \mu\text{m}$  で  $50 \sim 90 \text{wt}\%$  /  $50 \sim 10 \text{wt}\%$  であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
8. 前記黒鉛粉末の学振法を用いた平均面間隔  $d_{002}$  値が  $0.3380 \text{nm}$  以下、 $L(112)$  が  $5 \text{nm}$  以上であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
9. 前記黒鉛粉末の水銀圧入法による気孔径  $0.012 \sim 40 \mu\text{m}$  の累積気孔量に比較して、前記被覆黒鉛粉末の累積気孔量の増加量が  $5\%$  以上であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
10. 前記被覆黒鉛粉末の前記メソ孔の量が、前記黒鉛粉末のメソ孔の量の  $60\%$  以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
11. 前記被覆黒鉛粉末が、炭素化収率  $20 \text{wt}\%$  以下の熱可塑性樹脂の炭素化物が黒鉛粉末  $100$  重量部に対して  $10$  重量部以下の割合で被覆されたものであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
12. 前記熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンのいずれか若しくはこれらの混合物である請求の範囲第1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

第1図

	被覆量 重量部	果糖気孔 量増加率 (%)	(c/g)	(被覆後/被覆前) (%)	BET比 表面積 (m <sup>2</sup> /g)	$\sigma/D$	R	H/C	酸化消耗率 wt %	電解液	放電容量 mAh/g	容量維持率 (%) (放電容量(-5°C)/ 放電容量(25°C))	初期効率 (%)	不可逆容量 mAh/g
実施例 1	5	30.5	0.0051	28.3	2.3	0.012	0.34	<0.01	2.96	EC/DMC	358	—	92.1	28.2
実施例 2	2	9.3	0.0083	46.1	3.0	0.015	0.37	<0.01	1.81	EC/DMC	358	—	90.4	38.1
実施例 3	8	10.7	0.0050	33.3	2.5	0.0085	0.35	<0.01	3.53	EC/DMC	354	—	91.1	34.5
実施例 4	8	10.7	0.0050	33.3	2.5	0.0085	0.35	<0.01	3.53	EC/PC	360	—	89.2	43.6
実施例 5	5	11.5	0.0083	29.5	3.1	0.011	0.34	<0.01	2.84	EC/DMC	360	—	93.2	26.3
実施例 6	5	15.3	0.0055	20.9	1.6	0.008	0.34	0.2	2.77	EC/DMC	365	—	93.4	25.9
実施例 7	5	30.5	0.0051	28.3	2.3	0.012	0.34	<0.01	2.96	EC/DEC	364 (25°C) 311 (-5°C)	85.6	93.3 (25°C) 81.3 (-5°C)	26.0 (25°C) 71.8 (-5°C)
比較例 1	1	0.2	0.0135	75.0	3.7	0.018	0.20	<0.01	0.13	EC/DMC	357	—	87.4	51.3
比較例 2	23	-13.2	0.0055	30.6	1.7	0.007	0.51	<0.01	19.9	EC/DMC	340	—	90.8	37.2
比較例 3	5	17.4	0.0050	27.8	2.6	0.012	0.47	0.02	1.00	EC/DMC	361	—	85.2	62.5
比較例 4	5	21.4	0.0063	35.0	2.4	0.012	0.12	<0.01	0.13	EC/DMC	357	—	87.6	50.4
比較例 5	5	21.4	0.0063	35.0	2.4	0.012	0.12	<0.01	0.13	EC/PC	321	—	20.8	1222.3
比較例 6	5	21.8	0.0202	23.2	7.6	0.032	0.31	<0.01	2.13	EC/DMC	350	—	80.0	87.5
比較例 7	0	-	0.0180	-	5.4	0.014	0.18	<0.01	0.26	EC/PC	361	—	82.2	78.2
比較例 8	0	-	0.0180	-	5.4	0.014	0.18	<0.01	0.26	EC/DEC	365 (25°C) 246 (-5°C)	67.4	91.9 (25°C) 61.1 (-5°C)	32.2 (25°C) 154.6 (-5°C)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP03/00631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/58, H01M4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/58, H01M4/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 847098 A1 (DENSO CORP.), 10 June, 1998 (10.06.98), Full text & JP 10-162858 A (DENSO CORP.)	1-12
A	JP 2001-229917 A (Toyo Tanso Co., Ltd.), 24 August, 2001 (24.08.01), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2001-196097 A (Mitsubishi Electric Corp.), 19 July, 2001 (19.07.01), Full text (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 May, 2003 (07.05.03)

Date of mailing of the international search report  
20 May, 2003 (20.05.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/58 H01M4/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/58 H01M4/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 847098 A1 (DENSO CORPORATION) 1998. 06. 10, 全文 & JP 10-162858 A (株式会社デンソー)	1-12
A	JP 2001-229917 A (東洋炭素株式会社) 2001. 08. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-196097 A (三菱電機株式会社) 2001. 07. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 05. 03

国際調査報告の発送日

20.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌子

4X 9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477